

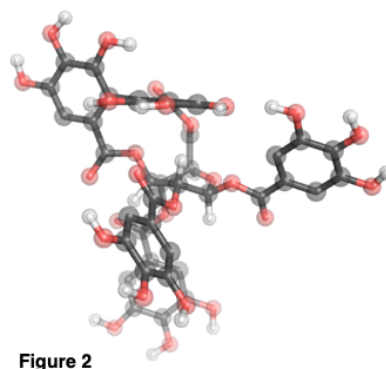
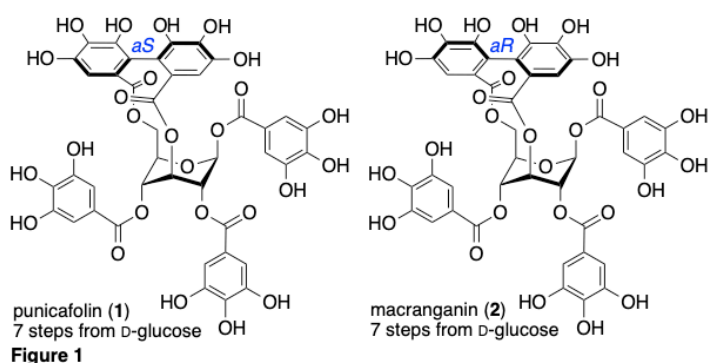
Title	punicafolin及びmacranganinの配座解析
Author(s)	上田, 善弘
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2019), 2018: 5-5
Issue Date	2019-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/241134">http://hdl.handle.net/2433/241134</a>
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

punicafolin 及び macranganin の配座解析  
Conformational Analyses of Punicafolin and Macranganin

京都大学化学研究所 精密有機合成化学研究領域 上田 善弘

研究成果概要

エラジタンニン(エラジタンニンは植物二次代謝産物の一種で加水分解性ポリフェノールに属する配糖体天然物である。その多くはグルコースを基本構造とし、没食子酸により修飾される水酸基の位置や没食子酸ユニットの置換様式によって、千を超える化合物が天然に存在しており、顕著な生物活性を有するものも数多く報告されている。我々は無保護グルコースの直接位置選択的官能基化を基盤とする全合成研究に取り組んでおり、最近 punicafolin (**1**)及び macranganin (**2**)の初の全合成をグルコースから 7 工程で達成した。**1**と**2**は没食子酸ユニットが酸化的に C-C 結合形成によってできる HHDP 基の軸不斉が異なるジアステレオマーである (Figure 1)。**1**と**2**の合成品の  $^1\text{H}$  NMR から糖由来のシグナルのカップリングコンスタントが大きく異なることに興味を持ち、**1** 及び **2** の MacroModel を用いた配座探索を行った。その結果、**1** は Figure 1 の構造式に示す通り、グルコースのピラノース環がフリップし、置換基が全てアキシアルに向いた  $^1\text{C}_4$  配座をとるのに対し、**2** はアノマー位の置換基がエクアトリアルに向いた boat 型の配座が安定であることが示唆された。配座探索で得られた 227 配座 (<5 kcal/mol) を初期構造とした DFT 計算により構造最適化した結果、得られた最安定構造を Figure 2 に示した。本構造を用いた NMR 計算によって算出したピラノース環上水素のカップリングコンスタントの計算値は、実測値と似た傾向を示したことから、溶液中でも同様の配座を取っていることが示唆された。**1** は  $^1\text{C}_4$  配座を無理なくとれるのに対して、**2** は全ての置換基がアキシアルに向いた場合、HHDP 基とアノマー位の没食子酸ユニットとの間に立体障害が生じるため、アノマー位の没食子酸ユニットをエクアトリアルに向けた boat 型配座が安定配座となったと考えられる。



発表論文(謝辞あり)

H. Shibayama, Y. Ueda, T. Kawabata, 投稿準備中.